

Série A. 75

N° d'ordre : 92

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Paris
(Mention Sciences.)

PAR

M. VICTOR SKARZYŃSKI

1^{re} THÈSE. — Sur quelques dérivés azoïques de la phényl-naphto-résorcine.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 26 JUIN 1914 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. HALLER, Président.

J. PERRIN }
BLAISE } Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1914

Série A. 75

N° d'ordre : 92

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Paris
(Mention Sciences.)

PAR

M. VICTOR SKARZYŃSKI

1^{re} THÈSE. — Sur quelques dérivés azoïques de la phényl-naphto-résorcine.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE JUIN 1914 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. HALLER, Président.

J. PERRIN } Examineurs.
BLAISE }

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *professeur*. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Doyen honoraire . . . G. DARBOUX — Géométrie supérieure.

*Professeurs honoraire*s. { CH. WOLF.
J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY	Physique.
		BOUSSINESQ	Physique math. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		KÖENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		VÉLAIN	Géographie physique.
		GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		HALLER	Chimie organique.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET	Physique — —
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOVER	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ	Mathématiques rationnelles.
		HAUG	Géologie.
		HOUSSAY	Zoologie.
		H. LE CHATELIER	Chimie.
		G. BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
		CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
		C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
		G. URBAIN	Chimie.
		BOREL	Théorie des fonctions.
MARCHIS	Aviation.		
J. PERRIN	Chimie physique.		
G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.		
MATRUCHOT	Botanique.		
ABRAHAM	Physique.		
CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.		
C. GUICHARD	Mathématiques générales.		
MOLLIARD	Physiologie végétale.		
N.	Application de l'analyse à la géométrie.		
N.	Histologie.		

<i>Professeurs adjoints</i>	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC	Physique.
		MICHEL	Minéralogie.
		HÉROUARD	Zoologie.
		L. BERTRAND	Géologie.
		R. PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		COTTON	Physique.
		LESPIEAU	Chimie.
		GENTIL	Pétrographie.
		SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).		

Secrétaire D. TOMBECK.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

Sur quelques dérivés azoïques de la phényl-
naphtorésorcine.

PREMIÈRE THÈSE

SUR QUELQUES DÉRIVÉS AZOÏQUES

DE LA

PHÉNYL-NAPHTORÉSORCINE

INTRODUCTION

Par suite de leur emploi dans l'industrie, les azoïques ont acquis une grande importance; aussi de nombreux travaux ont été entrepris à leur sujet. Les dérivés de la résorcine n'ont pas échappé à ces recherches.

Les premiers V. Baeyer et Jaeger¹, ensuite Typke² ont fait réagir le chlorure de diazobenzène sur la résorcine.

Griess prépare l'acide résorcine-azobenzène-sulfonique en faisant agir le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique sur la résorcine³; il prépare aussi l'acide résorcine-azobenzoïque en copulant avec ce diphénol l'acide diazobenzoïque⁴.

Wallach⁵ mentionne la préparation de la toluène-azorésorcine, de la xylène-azorésorcine et de la naphtalène-azorésorcine.

Meldola⁶ obtient la para-nitrobenzène-azorésorcine en traitant la résorcine par le dérivé diazoïque de la para-nitraniline.

1. *Berichte d. D. Ch. G.*, VIII, p. 151.

2. *Berichte d. D. Ch. G.*, X, p. 1576.

3. *Berichte d. D. Ch. G.*, XI, p. 2195.

4. *Berichte d. D. Ch. G.*, XIV, p. 2032.

5. *Berichte d. D. Ch. G.*, XV, p. 26.

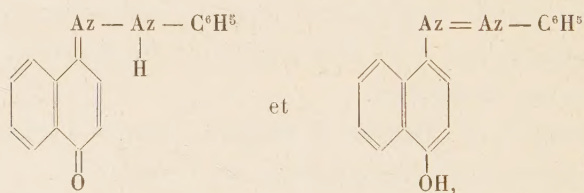
6. *Journ. of the Ch. Soc.*, 47, p. 660.

Oehler¹ prépare certains colorants en copulant le tétrazobiphényle et le tétrazobitolyle avec la résorcine.

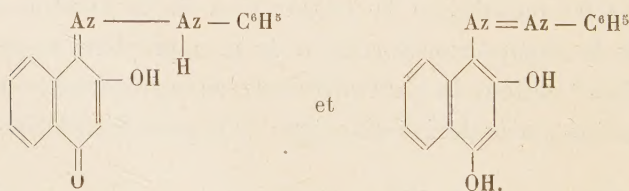
Nous avons eu l'idée d'appliquer ces différentes recherches faites sur la résorcine à un de ses analogues : la phényl-naphtorésorcine.

La phényl-naphtorésorcine a été obtenue d'abord par Volhard² qui a essayé de préparer un azoïque par un procédé indirect, c'est-à-dire en faisant agir la phénylhydrazine sur la phényloxy-naphtoquinone.

Comme on le sait, il est possible d'obtenir les composés identiques aux dérivés oxyazoïques préparés par l'action des phénols sur les corps diazoïques, en faisant réagir les hydrazines aromatiques sur les quinones. Ainsi, par l'action de l' α -naphtoquinone sur la phénylhydrazine il se forme le même corps que par la combinaison de l' α -naphtol avec un sel de diazobenzène³.



et par action de la phénylhydrazine sur l'oxynaphtoquinone le même corps qu'en faisant agir la naphtorésorcine sur le chlorure de diazobenzène⁴.



1. *Fort. d. Theerfarb.* (Friedlaender), 1886, p. 468.

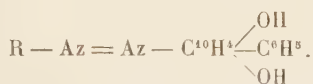
2. *Lieb. Annal.*, 296, p. 1-33.

3. ZINCKE et BINDERWALDE, *Ber. d. D. Ch. G.*, XVII, p. 3026.

4. ZINCKE et THELEN, *Ber. d. D. Ch. G.*, XVII, p. 1809.

Ces deux séries de corps sont identiques.

Nous avons voulu vérifier cette assertion que le corps obtenu par Volhard par copulation de la phénylhydrazine avec la phényloxynaphtoquinone était le même que celui formé par copulation du chlorure de diazobenzène avec la phényl-naphtorésorcine. Nous exposerons les détails plus loin. En appliquant les méthodes connues nous avons préparé quelques dérivés azoïques de la phényl-naphtorésorcine, en copulant celle-ci avec les diverses amines. On peut représenter ces composés par la formule générale.



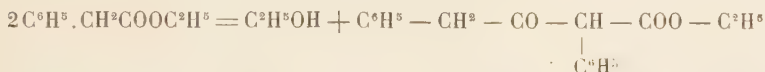
Avant d'exposer en détail les résultats de ces recherches, qu'il nous soit permis de remercier vivement notre vénéré maître M. le professeur Haller, membre de l'Institut, pour les conseils et les indications qu'il nous a donnés et grâce auxquels nous avons pu mener à bonne fin cette modeste étude.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

Phényl-naphtorésorcine ou 3-phényl-2.4.-dioxynaphtalène.

Volhard¹ a montré que l'éthylate de sodium sec détermine la transformation de l'éther phénylacétique en éther diphenyl-acétyl-acétique.



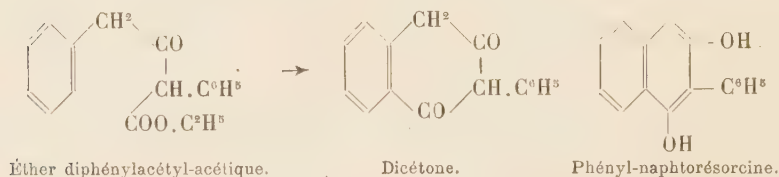
et que l'éther diphenyl-acétyl-acétique ainsi obtenu subit, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à froid, une condensation remarquable : la chaîne latérale se ferme sur le noyau benzénique pour donner un dérivé du naphtalène.

L'éther diphenyl-acétyl-acétique trituré avec dix fois son poids d'acide sulfurique concentré se dissout lentement sans que l'on puisse remarquer le moindre échauffement. Après avoir laissé en repos pendant dix heures à la température normale, la réaction est terminée. On délaie alors la solution qui est rougeâtre dans quatre à six fois son volume d'eau. Il se précipite une huile qui se solidifie peu à peu en cristaux presque incolores lesquels sont essorés à la trompe et séchés à l'abri de l'air. Après l'avoir fait cristalliser dans le chloroforme bouillant, le

1. *Lieb. Ann.*, 296, p. 1-33.

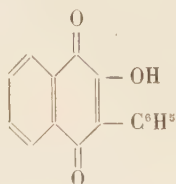
produit est à peu près pur. Il se présente sous la forme de prismes plats qui fondent à 165-166° et qui rougissent à l'air en absorbant l'oxygène, il convient, par conséquent, d'opérer, autant que possible, à l'abri de l'air.

Ce corps peut être considéré comme étant la phényl-naphto-résorcine ou comme étant une dicétone.



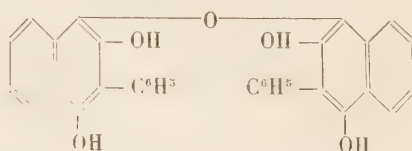
D'une part, la solubilité dans les alcalis, même dans les carbonates alcalins, ainsi que la réaction avec l'anhydride acétique sous l'influence duquel il se transforme facilement en diacétate, prouvent que l'on est en présence de deux groupements OH. D'autre part ce corps n'est attaqué ni par PCl^5 ni par le mélange de PCl^5 et PCl^3 , ce qui tendrait à démontrer que l'on a à faire plutôt à une dicétone. En réalité, ces deux formes doivent être considérées comme tautomères.

La phényl-naphtoresorcine s'oxyde à l'air, surtout en présence des alcalis, par fixation de deux atomes d'oxygène et élimination d'eau, en se transformant en phényl-oxynaphtoquinone :

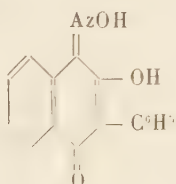


qui fond à 146-147°.

L'oxydation incomplète fournit la quinhydrone fusible à 172°.



Volhard¹, en chauffant pendant une heure en tube scellé à 100° 1 gr. de phényl-naphtoxyquinone avec une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine, avait obtenu l'oxime correspondante :



la phényl-oxynaphtoquinone-oxime qui fond vers 215-216° en se décomposant.

En étudiant la phényl-naphthorésorcine qui nous a servi comme point de départ de notre travail, nous avons essayé d'obtenir le même corps par l'action d'acide nitreux sur la phényl-naphthorésorcine et nous avons parfaitement réussi.

Voici comment nous avons opéré :

Dans un ballon d'un litre environ, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, nous avons introduit une solution de :

Phényl-naphthorésorcine	42 gr.
Alcool absolu	60 gr.

Puis nous avons ajouté 7 gr. de chlorure de Zn récemment fondu et pulvérisé. Nous avons chauffé le tout au bain-marie, puis, la liqueur étant en pleine ébullition, nous y avons versé par le tube à brome la solution suivante :

Nitrite de sodium	5 gr.
Eau chaude	5 gr.

et nous avons continué à chauffer pendant deux heures environ. Le sel de Zn de la nitroso-phényl-naphthorésorcine se dépose lentement, sous forme d'une poudre orangée. Nous avons abandonné la masse à elle-même pendant une nuit. Le précipité fut

1. *Lieb. Ann.*, 296, p. 4-33.

ensuite essoré, lavé avec un peu d'alcool puis chauffé avec 100 gr. d'une lessive de soude à 10 %.

Le sel de Zn se transforme peu à peu en sel de sodium qui reste dissous dans l'excès de soude. On laisse refroidir et on filtre. La liqueur filtrée est additionnée de glace pilée puis d'un excès (environ 60 gr.) d'acide chlorhydrique dilué au cinquième. Après avoir fortement agité, le précipité est essoré, lavé avec un peu d'eau, séché dans le vide et purifié par cristallisation dans l'alcool.

La nitroso-phényl-naphtorésorcine ainsi obtenue se présente sous forme de paillettes jaunes qui commencent à fondre vers 216° en se décomposant. Le point de fusion instantané, pris au bloc Maquenne est 235-236°. Ce corps semble être identique avec la phényl-oxynaphtoquinone-oxime préparée par Volhard. En solution alcoolique il donne la réaction indiquée par lui pour l'oxime (coloration intense brune-noire avec FeCl_3). Le point de fusion indiqué par lui étant 216°, cette température est celle où il commence à se décomposer.

Analyses du 1-nitroso 3-phényl-2.4-dioxynaphtalène.

Poids de substance	0,2064
— de CO_2	0,5473
— de H_2O	0,0822

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{Az}$
Carbone %	72,32	72,45
Hydrogène %	4,42	4,15

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2430
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	11,3 cm^3
Hauteur barométrique à 19°.	761 mm.

ce qui donne :

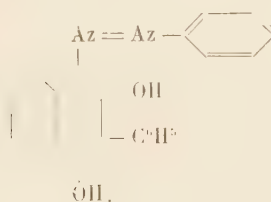
	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	5,33	5,28

DEUXIÈME PARTIE

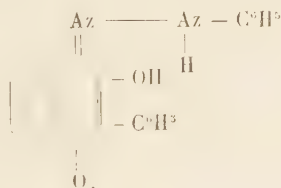
SUR QUELQUES DÉRIVÉS AZOÏQUES DE LA PHÉNYL-NAPHTORÉSORCINE

Benzène-azo-phényl-naphtorésorcine
ou 1-Benzéneazo-3-phényl-2.4-dioxynaphtalène.

$C^{32}H^{16}O^2Az^2$. (P. M. 340.)



Volhard¹ a préparé la phénylhydrazone de la phényl-oxy-naphtoquinone

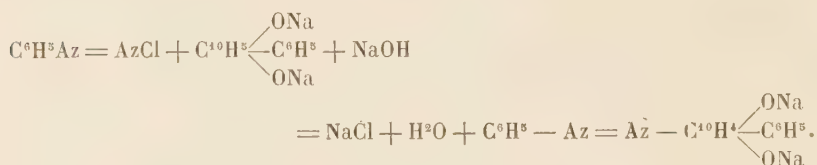


en chauffant une demi-heure au bain-marie le mélange de

1. *Lieb. Annal.*, 296, p. 4-33.

3 molécules de phénylhydrazine et de 1 molécule de phényloxynaphtoquinone. En triturant le produit solide de la réaction avec de l'éther et faisant recristalliser dans l'alcool, il a obtenu des aiguilles prismatiques qui fondent à 200° en se décomposant.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, les produits de la réaction des quinones sur les hydrazines aromatiques sont identiques aux dérivés oxyazoïques, provenant de la copulation des phénols avec les diazoïques. Nous avons donc préparé ce même corps en partant de la phényl-naphtorésorcine que nous avons soumis à l'action du chlorure de diazobenzène.



Il nous a fallu d'une part une solution de :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 10 %	45 gr.

d'autre part, nous avons diazoté dans un vase à précipiter, entouré de glace pilée et de sel, une solution de :

Aniline pure	2 gr. 5
Acide chlorhydrique (d = 1,17)	6 gr.
Eau	50 gr.

en employant 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 %. Le diazoïque est versé d'un seul coup dans la dissolution sodique de la phényl-naphtorésorcine additionnée de glace, le tout est agité puis laissé en repos pendant quelques heures. La liqueur rouge ainsi obtenue est ensuite introduite dans une terrine renfermant un excès d'acide chlorhydrique à 5 % (1 p. HCl + 6 p. H²O).

Le colorant se précipite sous la forme de flocons orangés. On attend un certain temps pour qu'il s'agglomère, puis on l'essore, on le lave à l'eau froide et on le sèche. Le produit séché est redissous dans l'alcool bouillant, et mis à cristalliser par

refroidissement. La benzène-azo-phényl-naphtorésorcine, après cette cristallisation, a été lavée avec un peu d'alcool puis séchée à 80°. Elle se présente sous forme d'aiguilles d'un rouge orange fusibles à 202°. (Point de fusion instantané au bloc Maquenne.)

Presque insoluble dans l'eau, la benzène-azo-phényl-naphtorésorcine se dissout facilement dans les alcalis d'où elle se précipite par addition d'acide. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge-violet; cette coloration passe au violet foncé quand on ajoute du chlorure ferrique. Ces réactions sont celles indiquées par Volhard pour le corps obtenu par sa méthode, sauf cependant le point de fusion qui diffère légèrement, car il indique 200°. Nous pouvons donc dire que ces deux corps sont identiques.

Analyses.

Poids de substance	0,2232
— de CO ²	0,6346
— de H ² O	0,0962

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²² H ¹⁶ O ² Az ²
Carbone %	77,54	77,68
Hydrogène %	4,79	4,71

Dosage de l'azote.

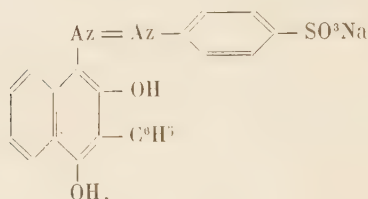
Poids de substance	0,2764
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	19,6 cm ³
Hauteur barométrique à 20°	762 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	8,45	8,23

3-Phényl-2.4-dioxynaphtalène-1-azobenzène-4-sulfonate de Na.

$C^{22}H^{15}O^5Az^2SNa$. (P. M. 442.)



Ce corps est obtenu par copulation de l'acide diazosulfanilique avec la phényl-naphtorésorcine sodée.

Nous avons employé les solutions suivantes :

I. Acide sulfanilique	4 gr. 5
Lessive de soude à 5 %	20 gr.
II. Azotite de sodium à 10 %	20 gr.
III. Acide chlorhydrique (d = 1,17)	6 gr.
Eau	15 gr.
IV. Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 5 %	100 gr.

Après avoir mélangé les deux premières solutions, nous avons refroidi par addition de glace et nous y avons fait couler, très lentement, l'acide chlorhydrique dilué. La diazotation fut suivie à l'aide du papier ioduré-amidonné; enfin, la réaction terminée, le diazoïque fut versé dans la liqueur alcaline et froide de la phényl-naphtorésorcine. Après quelques heures, la solution de l'azoïque formé fut neutralisée par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique à 2 %. Cet acide ne met en liberté que les fonctions phénoliques sans toucher au groupe sulfoné. La liqueur ainsi neutralisée additionnée de sel marin à saturation précipite la plus grande partie du produit, qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

Le phényl-naphtorésorcine-azobenzène-sulfonate de Na, qui se présente sous forme de petites aiguilles d'un rouge orangé, est

soluble dans l'eau en jaune orangé, soluble dans les alcalis, d'où il précipite par addition d'acides concentrés. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. L'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge carmin.

Analyses.

Poids de substance.	0,3031
— de CO ²	0,6623
— de H ² O.	0,0968

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²² H ¹² O ⁸ Az ² SN ₂
Carbone °/°	59,59	59,73
Hydrogène °/°	3,55	3,39

Dosage de l'azote.

Poids de substance.	0,2892
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau	15,4 cm ³
Hauteur barométrique à 19°	761,5 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote °/°	6,14	6,33

Dosage du soufre.

Poids de substance.	0,3160
— de SO ⁴ Ba.	0,1634

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Soufre °/°	7,09	7,24

Dosage de sodium.

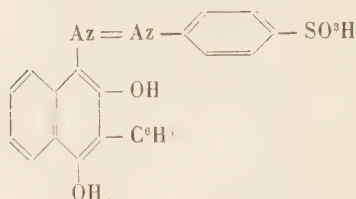
Poids de substance.	0,2400
— de SO ² Na ² anhydre	0,0388

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Sodium °/°	5,24	5,20

Acide 3-phényl-2.4-dioxynaphtalène-1-azobenzène-4-sulfonique.

$C^{22}H^{16}Az^2O^3S.$ (P. M. 420.)



Nous avons chauffé au réfrigérant à reflux 2 gr. de phénylnaphtorésorcine-azobenzène-sulfonate de sodium décrit ci-dessus avec 40 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1,1. Après dix minutes d'ébullition, nous avons filtré. Le précipité fut égoutté sur une assiette poreuse et séché à 60° pour le débarrasser de la majeure partie de son HCl. La matière fut ensuite dissoute à chaud dans quelques centimètres cubes d'un mélange d'un volume d'alcool et de 2 volumes d'éther.

Le liquide fut filtré après refroidissement. Le filtre retint une petite quantité de sel de sodium non décomposé. La liqueur filtrée est une solution à peu près pure de l'acide libre, que l'on précipite par l'addition d'éther. Le précipité amorphe est séché à 120° puis purifié par cristallisation dans l'alcool absolu. Les cristaux obtenus vus au microscope se présentent sous la forme de petites aiguilles. Ils fondent vers 290°, sont solubles dans l'acide sulfurique concentré en rouge carmin, dans l'eau en jaune orangé et dans l'acide chlorhydrique concentré en rouge.

Analyses.

Poids de substance	0,3291
— de CO^2	0,7516
— de H^2O	0,1197

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour $C^{22}H^{16}O^3Az^2S$
Carbone %/o	62,29	62,86
Hydrogène %/o	4,04	3,81

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2967
Volume d'azote lu à 48° sur l'eau	16,7 cm ³
Hauteur barométrique à 49°3	760,5 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %/o	6,45	6,66

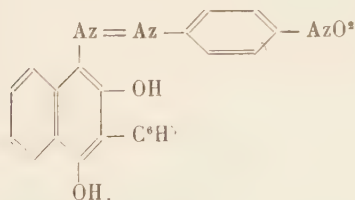
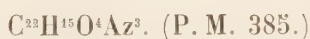
Dosage du soufre.

Poids de substance	0,2671
— de SO^4Ba	0,1437

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Soufre %/o	7,38	7,62

Para-nitrobenzène-azo-phényl-naphtorésorcine :



Ce corps s'obtient par copulation du chlorure de paranitrodiazobenzène avec la phényl-naphtorésorcine.

3 gr. 5 de para-nitraniline, très finement pulvérisée, sont triturés dans un mortier en porcelaine avec 6 gr. d'acide chlorhy-

drique pur ($d = 1,17$) et 50 gr. d'eau tiède, la solution est refroidie jusqu'à -5° , puis on y verse, goutte à goutte, 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 %. On abandonne quelques heures. La liqueur claire est versée dans une solution froide de :

Phényl naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 5 %	100 gr.

On attend un certain temps pour que la réaction soit totale, puis la solution rouge obtenue est mise dans une terrine renfermant un excès d'acide chlorhydrique à 5 %. La nitrobenzène-azo-phényl-naphtorésorcine se précipite en flocons orangés que l'on essore, sèche et fait cristalliser dans l'alcool. Elle se présente sous la forme de cristaux rouge-oranges qui, au microscope, apparaissent sous la forme de longues aiguilles. Ce corps fond à $261-262^{\circ}$. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge-carmin.

Analyses.

Poids de substance	0,1886
— de CO_2	0,4734
— de H_2O	0,0704

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{O}_4\text{Az}^3$
Carbone %	68,46	68,57
Hydrogène %	4,15	3,90

Dosage de l'azote.

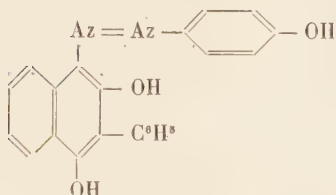
Poids de substance	0,2034
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	19,1 cm^3
Hauteur barométrique à 21°	756 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	10,7	10,91

Phényl-naphtorésorcine-azophénol :

$C^{32}H^{16}O^3Az^2$. (P. M. 356.)



S'obtient par action du dérivé diazoïque du para-amidophénol sur la phényl-naphtorésorcine.

2 gr. 5 de para-amidophénol sont triturés dans un mortier avec 6 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1,17 et 60 gr. d'eau. La dissolution ainsi obtenue est refroidie aux environs de -5° et additionnée peu à peu de 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 %. On attend assez longtemps pour que la réaction soit complètement effectuée, puis le diazoïque formé est versé dans une solution froide de :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 10 %.	50 gr.

On laisse en contact pendant quelques heures, puis la matière colorante formée est précipitée par addition d'acide chlorhydrique à 5 %. On obtient des flocons de couleur rouge brun, qui sont essorés, lavés et séchés. Le produit, finement pulvérisé, est chauffé avec un peu d'alcool, qui dissout les impuretés. La bouillie formée est essorée et le précipité est dissous dans l'aniline bouillante. A cette solution chaude on ajoute de l'alcool absolu bouillant jusqu'à commencement de trouble, en maintenant la température vers 80° , puis on laisse refroidir. On obtient ainsi le corps cherché sous la forme d'une poudre cristalline rouge foncé, qui est essorée, lavée à l'alcool, puis séchée dans le vide.

Le phényl-naphtorésorcine-azophénol se présente au microscope

en fines aiguilles. Il fond vers 340°. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge foncé et dans la soude en la colorant en rouge.

Analyses.

Poids de substance	0,4297
— de CO ²	0,3530
— de H ² O.	0,0522

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²² H ¹⁶ O ³ Az ²
Carbone %	74,23	74,16
Hydrogène %	4,51	4,49

Dosage de l'azote.

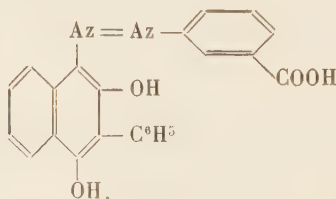
Poids de substance	0,4443
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau. . . .	9,6 cm ³
Hauteur barométrique à 17°	762,5 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	7,65	7,87

Acide 3-phényl-2.4-dioxynaphtalène-1-azobenzoïque.

C²²H¹⁶O⁴Az². (P. M. 384.)



S'obtient par action du chlorure de l'acide métadiazobenzoïque sur la phényl-naphtorésorcine.

Nous avons opéré de la manière suivante : 3 gr. 5 d'acide

m-amino-benzoïque sont dissous dans l'eau tiède, on y ajoute 10 gr. d'acide chlorhydrique. Après avoir refroidi aux environs de -5° , on y verse goutte à goutte 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 $\%$. Quand la diazotation est terminée, le diazoïque formé est versé dans une solution froide et alcaline de phénylnaphtorésorcine.

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 5 $\%$	120 gr.

Après quelques heures, le liquide jaune est traité par un excès d'acide chlorhydrique à 5 $\%$. Il se précipite des flocons jaunes, que nous avons essorés, lavés, séchés sur une assiette poreuse et fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

L'acide 3-phényl 2.4 dioxynaphtalène 4.azométabenzoïque se présente sous forme de petits cristaux jaunes, agglomérés en flocons volumineux et légers, fusibles à 269° , ayant au microscope l'apparence d'aiguilles très longues et très fines. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge carmin.

Analyses.

Poids de substance	0,1235
— de CO_2	0,3264
— de H_2O	0,0474

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour $\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{O}^4\text{Az}^2$
Carbone $\%$	72,09	71,88
Hydrogène $\%$	4,26	4,17

Dosage de l'azote.

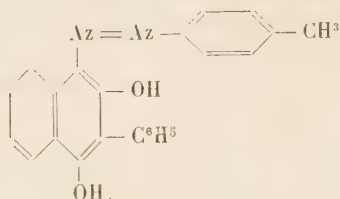
Poids de substance	0,1191
Volume d'azote lu à 16° sur l'eau	7,5 cm^3
Hauteur barométrique à $14^{\circ}5$	766 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote $\%$	7,35	7,29

Para-toluène-azo-phényl-naphtorésorcine.

$C^{22}H^{18}Az^2O^2$. (P. M. 354.)



S'obtient par copulation du chlorure de para-diazotoluène avec la phényl-naphtorésorcine.

Nous avons préparé la solution de :

5 gr. 5 de para-toluidine, très finement pulvérisée, avec
13 gr. d'acide chlorhydrique pur ($d = 1,17$)
et 50 gr. d'eau.

Nous avons mis le liquide dans un vase à précipiter entouré d'un mélange de glace et de sel, puis nous avons versé par petites portions une solution de 3 gr. 5 d'azotite de sodium dans 30 gr. d'eau. Après quelques heures, le diazoïque ainsi formé est ensuite ajouté d'un seul coup à la solution alcaline refroidie (additionnée de glace pilée) de la phényl-naphtorésorcine :

Phényl-naphtorésorcine	12 gr.
Soude en plaques.	9 gr.
Eau	60 gr.

Après agitation, la liqueur est abandonnée à elle-même un assez long temps, puis elle est introduite dans une terrine renfermant un excès d'acide chlorhydrique à 5 % (1 partie de $HCl + 6$ parties d'eau). Le produit se précipite sous forme de flocons orangés que nous avons essorés, lavés, séchés et fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La para-toluène-azo-phényl-naphtorésorcine cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles rouges brunâtres, fusibles au bloc Maquenne à $203-204^{\circ}$.

L'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge carmin.

Analyses.

Poids de substance	0,1862
— de CO ²	0,5303
— de H ² O.	0,0873

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²³ H ¹⁸ O ² Az ²
Carbone %	77,67	77,97
Hydrogène %	5,21	5,08

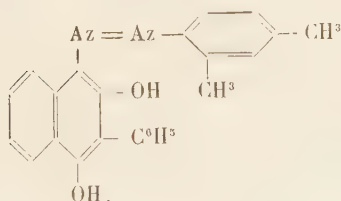
Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1322
Volume d'azote lu à 15° sur l'eau	8,8 cm ³
Hauteur barométrique à 18°	763 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	7,77	7,91

Méta-xylène-azo-phényl-naphtorésorcine.



Nous l'avons obtenu par l'action du dérivé diazoïque de la méta-xylidine sur la phényl-naphtorésorcine.

Nous avons employé les proportions suivantes :

I. Méta-xylidine pure	3 gr.
Acide chlorhydrique ($d = 1,17$)	6 gr.
Eau	100 gr.
II. Azotite de sodium	2 gr.
Eau	30 gr.
III. Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 5 %	100 gr.

La xylidine, placée dans un vase à précipiter, est dissoute dans l'acide chlorhydrique et l'eau. Après refroidissement jusqu'à 0°, on ajoute goutte à goutte, au chlorhydrate ainsi formé, la solution de nitrite de sodium.

Une fois la diazotation terminée, le chlorure de diazoxylène maintenu vers 0° est introduit dans la solution alcaline et refroidie de phényl-naphtorésorcine. Après quelques heures de contact, la solution d'un rouge foncé est traitée par un excès d'acide chlorhydrique dilué. La matière colorante se précipite sous la forme de flocons rouge brique qui sont recueillis sur un filtre, lavés et séchés sur une assiette poreuse. Par cristallisation dans le chloroforme on obtient des aiguilles très fines rouge claires, qui fondent à 219°.

La méta-xylène-azo-phényl-naphtorésorcine est soluble dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré donne une coloration violet-rouge. Insoluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool la méta-xylène-azo-phényl-naphtorésorcine est très soluble dans le chloroforme.

Analyses.

Poids de substance	0,3190
— de CO ²	0,9123
— de H ² O.	0,1636

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² Az ²
Carbone %	78,00	78,26
Hydrogène %	5,70	5,43

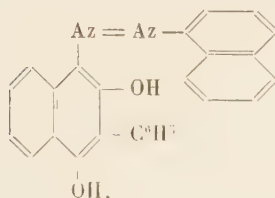
Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1370
Volume de l'azote lu à 16° sur l'eau . . .	8,9 cm ³
Hauteur barométrique à 20°	763 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	7,51	7,61

α-Naphtalène-azo-phényl-naphtorésorcine.



L'α-naphtalène-azo-phényl-naphtorésorcine est le produit de la copulation du chlorure de diazonaphtalène avec la phényl-naphtorésorcine. On prépare d'abord le chlorhydrate d'α-naphtylamine en solution.

3 gr. 5 d'α-naphtylamine, très finement pulvérisée et passée au tamis très fin, sont transformés en pâte (dans un mortier de porcelaine) avec 6 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,17, on y ajoute ensuite, par petites portions et en agitant 200 gr. d'eau chaude. La solution claire de chlorhydrate d'α-naphtylamine est refroidie jusqu'à 0° et s'il se dépose des cristaux, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité d'eau.

Cette liqueur est versée peu à peu dans la solution suivante maintenue à —5° : 20 gr. d'une solution d'azotite de Na à 10 %, additionnée de glace pilée, dans laquelle on a versé goutte à goutte 30 gr. d'acide chlorhydrique à 10 %.

Après quelques heures, le dérivé diazoïque clair est versé peu à peu dans la solution froide de phényl-naphtorésorcine :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 40 %	60 gr.

Après avoir laissé reposer un certain temps la matière colorante formée est précipitée par l'acide chlorhydrique à 5 %. Les flocons rouges obtenus sont essorés, séchés et dissous dans le chloroforme bouillant qui, par concentration et refroidissement, dépose une poudre cristalline rouge brune.

L' α -naphtalène-azo-phényl-naphtorésorcine, insoluble dans l'eau, se dissout dans la lessive de soude en la colorant en rouge brun. L'acide chlorhydrique est sans action sur elle; l'acide sulfurique concentré donne une solution bleue.

Analyses.

Poids de substance	0,3036
— de CO ²	0,8871
— de H ² O	0,1317

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²⁰ H ¹⁸ O ² Az ²
Carbone %	79,69	80,00
Hydrogène %	4,82	4,62

Dosage de l'azote.

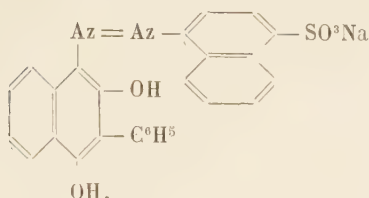
Poids de substance	0,2187
Volume d'azote lu à 19° sur l'eau	13,55 cm ³
Hauteur barométrique à 18°	755 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	7,02	7,18

Phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonate de sodium.

$C^{26}H^{47}O^5Az^2SNa$ (P. M. 492.)



Le phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonate de sodium a été obtenu par copulation du dérivé diazoïque de l'acide naphthionique avec la phényl-naphtorésorcine.

Nous avons mélangé les solutions suivantes :

I. Acide naphthionique	5 gr. 5
Lessive de soude à 5 %	20 gr.
Eau	730 gr.
II. Azotite de sodium.	2 gr.
Eau	20 gr.

Ensuite nous avons refroidi le mélange par addition de glace et nous y avons fait couler très lentement 7 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,17 avec 50 cm³ d'eau.

On abandonne quelques heures, puis le dérivé diazoïque est ajouté peu à peu à une solution alcaline et froide de phényl-naphtorésorcine :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Soude en plaques.	6 gr.
Eau	100 gr.

On laisse en contact pendant une journée, puis le produit est acidulé par 800 cm³ d'acide chlorhydrique à 2 %. On précipite le colorant par addition de NaCl à saturation, on l'essore, on

sèche et cristallise dans l'alcool absolu. Il se présente sous forme d'aiguilles d'un rouge brun solubles dans l'eau et les alcalis.

L'acide sulfurique concentré donne une solution violette.

Analyses.

Poids de substance	0,3808
— de CO^2	0,8820
— de H^2O	0,1275

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{O}^4\text{Az}^2\text{SNa}$
Carbone $\%$	63,17	63,41
Hydrogène $\%$	3,72	3,46

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2910
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau.	14,1 cm^3
Hauteur barométrique à 18°	765 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote $\%$	5,61	5,69

Dosage du sodium.

Poids de substance	0,2018
— de SO^4Na^2	0,0296

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Sodium $\%$	4,70	4,68

Dosage du soufre.

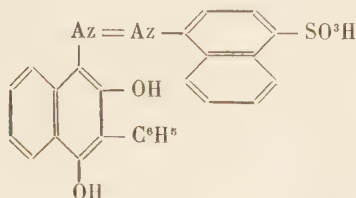
Poids de substance	0,2647
— de SO^4Ba	0,1220

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Soufre $\%$	6,32	6,50

Acide phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonique.

$C^{26}H^{16}O^5Az^2S$. (P. M. 470.)



Ce corps est l'acide libre de la matière colorante décrite ci-dessus.

Nous avons chauffé pendant quinze minutes 2 gr. de sel de sodium de cet acide avec 20 gr. d'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau. Après l'avoir essoré et séché à 70°, nous avons dissous le produit à chaud dans quelques centimètres cubes d'un mélange d'alcool (1 partie) et d'éther (2 parties). La solution refroidie et filtrée contient l'acide libre à peu près pur. On y ajoute quelques centimètres cubes d'éther qui précipitent l'acide à l'état amorphe. Il est finalement purifié par cristallisation dans l'alcool absolu.

L'acide phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonique se présente sous forme de petits cristaux d'un brun rougeâtre fusibles vers 245°. Vus sous le microscope ils ont l'aspect de longues aiguilles.

Analyses.

Poids de substance.	0,2638
— de CO ²	0,6380
— de H ² O.	0,0928

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²⁶ H ¹⁶ O ⁵ Az ² S
Carbone %	65,96	66,38
Hydrogène %	3,91	3,83

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,3226
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau	16,3 cm ³
Hauteur barométrique à 18°	763 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	5,87	5,96

Dosage du soufre.

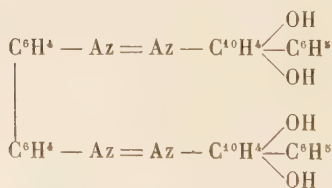
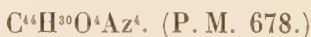
Poids de substance	0,2367
— de SO ⁴ Ba	0,1154

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Soufre %	6,70	6,81

Les chiffres un peu trop faibles, trouvés dans nos analyses, nous ont fait craindre que le produit ne renferme encore un peu de sel de sodium. Un dosage nous a en effet montré la présence d'une trace de métal alcalin, soit 0,1 %.

Diphényl-bis : (azo-phényl-naphtorésorcine).



S'obtient par copulation du chlorure de tétrazobiphényle avec la phényl-naphtorésorcine.

On emploie les réactifs suivants :

I. — 2 gr. 5 de benzidine, dissous dans 6 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,17 et 150 gr. d'eau tiède.

II. — 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 %.

III. — 6 gr. de phényl-naphtorésorcine dissous dans 100 gr. d'une lessive de soude à 5 %.

Nous avons opéré de la manière ci-après : la benzidine, très finement pulvérisée, est triturée dans un mortier de porcelaine avec l'acide chlorhydrique et quelques centimètres cubes d'eau bouillante. Il se forme une pâte homogène de chlorhydrate que l'on reprend par l'eau tiède. Après avoir filtré, la solution est placée dans un vase à précipiter de 1 litre environ, refroidie aux environs de 0° par addition directe de glace, en agitant constamment, pendant le refroidissement, de façon à maintenir le chlorhydrate de benzidine en suspension. La benzidine est diazotée à la façon habituelle en ajoutant peu à peu (1 goutte au plus par seconde) le nitrite de sodium. La marche de la diazotation est suivie à l'aide du papier ioduré-amidonné. Après quelques heures, on verse la liqueur dans la solution alcaline et froide de la phényl-naphtorésorcine. On obtient aussitôt une solution rouge foncé. Après avoir laissé en contact pendant vingt-quatre heures, la matière colorante est précipitée par l'addition d'acide chlorhydrique à 5 %. Il se forme des flocons rouge sang qui sont essorés, lavés et séchés. Malgré nos efforts, nous n'avons pu obtenir ce corps à l'état cristallin. Pour le purifier nous l'avons finement pulvérisé et chauffé avec un peu d'alcool. La bouillie obtenue est mise sur le filtre, essorée, lavée à l'alcool bouillant et séchée. En opérant ainsi, l'alcool enlève l'excès soit de benzidine, soit de phényl-naphtorésorcine non combinées. Le reste est dissous dans l'aniline bouillante et filtré. Par addition d'alcool, le colorant se précipite sous forme d'une poudre brune. Onessore et on lave plusieurs fois à l'alcool bouillant pour enlever les traces d'aniline; on sèche dans le vide.

La diphenyl-bis : (azo-phényl-naphtorésorcine) se présente sous la forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et la benzine. Elle est soluble en bleu indigo dans l'acide sulfurique concentré et en rouge cerise dans la soude caustique.

Analyses.

Poids de substance	0,2437
— de CO ²	0,6927
— de H ² O.	0,1026

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ⁴ Az ⁴
Carbone %	77,51	77,88
Hydrogène %	4,68	4,42

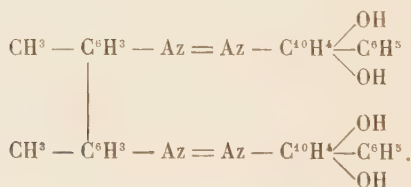
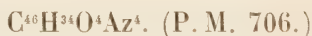
Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2596
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	18,9 cm ³
Hauteur barométrique à 21°	756 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	8,29	8,26

Ortho-ditolyl bis : (azo-phényl-naphtorésorcine).



La copulation d'une molécule de chlorure de tétrazo-bitolyte avec deux molécules de phényl-naphtorésorcine donne le ditolyl bis : (azo-phényl-naphtorésorcine).

2 gr. 5 de l'ortho-tollidine, très finement pulvérisée, sont additionnés de 6 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité = 1,17 et 10 gr. d'eau chaude. On réduit le tout en pâte, par trituration dans un mortier de porcelaine, puis on délaie dans 150 centimètres cubes d'eau chaude. Après avoir refroidi le liquide à 0°,

on y verse goutte à goutte une solution de 2 gr. d'azotite de sodium dans 20 gr. d'eau.

Le mélange est abandonné quelques heures à lui-même, puis il est ajouté à une solution alcaline et froide de phényl-naphtorésorcine :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Lessive de soude à 5 %	100 gr.
Glace pilée	100 gr.

Après avoir laissé les corps en contact une nuit, nous avons versé la solution dans un excès d'acide chlorhydrique dilué. L'orthoditoyl-bis : (azo-phényl-naphtorésorcine) se précipite sous la forme de flocons d'un rouge foncé et violacé, que nous avons essorés, lavés et séchés. Pour la purifier nous l'avons finement pulvérisée et chauffée avec un peu d'alcool. La bouillie est essorée, lavée à l'alcool, dissoute dans le chloroforme bouillant, filtrée et reprécipitée par addition d'alcool. Nous avons obtenu ce corps à l'état amorphe. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré qu'il colore en bleu et dans la soude en la colorant en rouge cerise.

Analyses.

Poids de substance	0,1637
— de CO ²	0,4672
— de H ² O.	0,0748

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ¹⁶ H ¹⁴ O ⁴ Az ¹
Carbone %	77,84	78,19
Hydrogène %	5,08	4,82

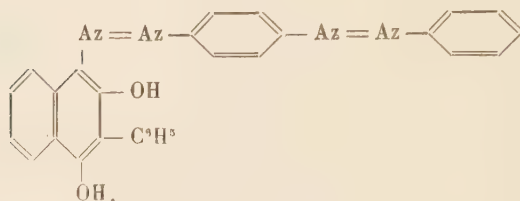
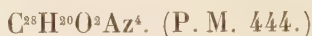
Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1589
Volume de l'azote lu à 17° sur l'eau . .	9,3 cm ³
Hauteur barométrique à 16°	752,5 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	7,72	7,93

Benzène-azo-benzène-azo-phényl-naphtorésorcine.



Nous avons obtenu la benzène-azo-benzène-azo-phényl-naphtorésorcine par copulation du chlorure de diazobenzène-azobenzène avec la phényl-naphtorésorcine.

5 gr. d'amino-azobenzène passés au tamis très fin sont triturés dans un mortier avec 6 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité = 1,17; on y ajoute, peu à peu, 1 litre d'eau chaude et on chauffe pour dissoudre. On refroidit ensuite en agitant, pour empêcher la cristallisation, de façon à obtenir une parfaite suspension, puis on ajoute, goutte à goutte, 20 gr. d'une solution d'azotite de sodium à 10 %. Quand la diazotation est terminée, le produit formé est versé, peu à peu, dans une solution refroidie de :

Phényl-naphtorésorcine	6 gr.
Soude en plaques,	5 gr.
Eau	150 gr.

On laisse en contact pendant quelques heures, puis on verse dans un excès d'acide chlorhydrique à 5 %. Il se précipite des flocons bruns de benzène-azo-benzène-azo-phényl-naphtorésorcine, qui sont solubles dans l'acide sulfurique en le colorant en vert.

Pour le purifier, le produit est séché, pulvérisé et traité par une petite quantité d'alcool qui s'empare des impuretés plus solubles. La bouillie formée est essorée, le résidu est dissous dans une plus grande quantité d'alcool bouillant, filtré et aban-

donné à l'évaporation. On obtient ainsi une poudre d'un brun chocolat fondant à 194°.

Analyses.

Poids de substance	0,2020
— de CO ²	0,5595
— de H ² O.	0,0892

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ pour C ²² H ²⁰ O ² Az ⁴
Carbone %	75,52	75,68
Hydrogène %	4,91	4,50

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1158
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau	12,5 cm ³
Hauteur barométrique à 17°	762 mm.

ce qui donne :

	TROUVÉ	CALCULÉ
Azote %	12,47	12,61

TROISIÈME PARTIE

RÉDUCTION D'UN DÉRIVÉ AZOÏQUE DE LA PHÉNYL-NAPHTORÉSORCINE

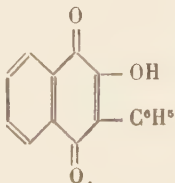
Nous avons réduit le phényl-naphtorésorcine-azobenzène-sulfonate de sodium au moyen de l'hydrosulfite de Na.

Dans un ballon muni d'un bouchon à trois trous, dont deux destinés aux tubes d'arrivée et de sortie du gaz hydrogène et le troisième à un entonnoir à robinet, nous avons introduit une solution limpide de 3 gr. de phényl-naphtorésorcine-azobenzène-sulfonate de sodium dans 50 gr. d'eau.

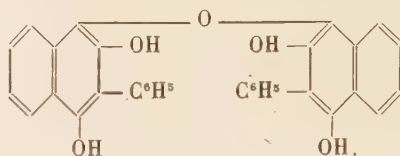
Cette solution étant portée à l'ébullition nous y avons ajouté, par petites portions, en nous servant de l'entonnoir à robinet, une solution aqueuse concentrée d'hydrosulfite de sodium. Nous avons maintenu la liqueur à une douce ébullition, en y versant l'hydrosulfite jusqu'à la décoloration du liquide.

Il se dépose un corps brun-violacé que nous avons d'abord supposé être l'amine de la phényl-naphtorésorcine, et qui en réalité, d'après ce que nous verrons plus loin, ne l'est pas.

Le contenu du ballon est acidulé avec l'acide chlorhydrique dilué et bouillant. Le tout est versé rapidement sur une plaque de Büchner. Le liquide filtré par refroidissement dépose un corps jaune exempt d'azote fondant à 146° et correspondant à la formule $C^{16}H^{10}O^3$ c'est la phényl-oxynaphtoquinone :



A côté de ce corps il y a une petite quantité d'un corps rouge également exempt d'azote, fondant à 172° correspondant à la formule $C^{16}H^{11}O^2-O-C^{16}H^{11}O^2$ c'est la quinhydrone correspondante :



Ces deux corps ont été décrits dans le travail de Volhard sur la phényl-naphtorésorcine¹.

Le produit principal de la réduction qui reste sur le filtre est un corps brun-violacé qui, cristallisé dans le chloroforme, se présente sous l'aspect de petites lamelles prismatiques mordorées qui fondent à 322° et qui sont solubles dans l'acide sulfurique en le colorant en vert.

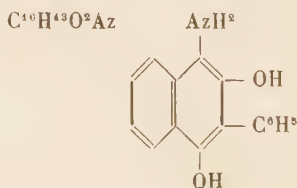
L'analyse de ce corps nous a donné les nombres suivants :

$$C = 76,76 \% \quad H = 4,89 \% \quad Az = 5,53 \% \quad [O = 12,82 \%/]$$

qui correspondaient à la formule :

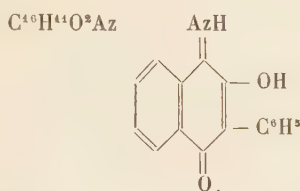


Nous avons d'abord pensé avoir affaire à l'amine correspondante à la phényl-naphtorésorcine, qui aurait pour formule :



1. *Lieb. Annal.* 296, page 1-33.

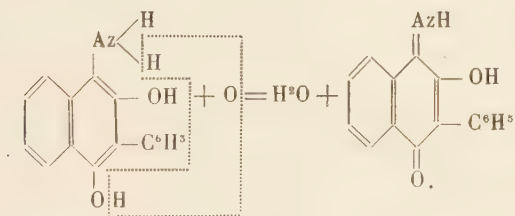
mais un examen plus approfondi nous a démontré que nous avons l'oxymidonaphtol :



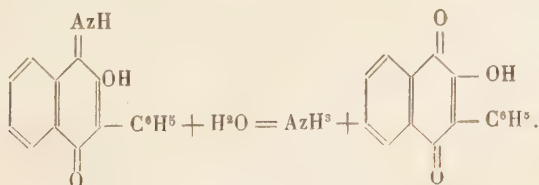
En effet, l'acide nitreux ne réagit pas sur lui dans les conditions ordinaires de la formation des composés diazoïques.

Ce corps chauffé avec l'acide chlorhydrique donne une liqueur jaune qui, par refroidissement, dépose une poudre jaune de phényl-oxynaphtoquinone, fondant à 146°.

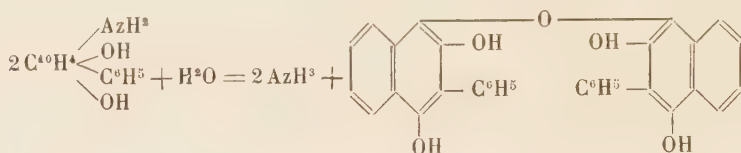
Cette formation d'oxymidonaphtol, d'oxyquinone et de quinhydrone peut s'expliquer de la manière suivante : L'hydrosulfite de Na, en réagissant sur le corps azoïque, donne probablement l'aminophényl-naphtorésorcine, mais celle-ci mise en liberté, étant très instable, se transforme aussitôt en oxymidonaphtol-phénylé, par fixation d'oxygène et élimination d'eau.



L'oxymidonaphtol en fixant une molécule d'eau et en éliminant une molécule d'ammoniaque se transforme en oxyquinone :



Quant à la formation de quinhydrone correspondante on doit l'expliquer d'après l'équation suivante :



Cette obtention d'oxymidonaphtol-phénylé et sa transformation en oxynaphtoquinone-phénylé n'est pas exceptionnelle, il en est de même avec les dérivés azoïques des naphtols et des dioxynaphthalènes.

Analyses d'oxymidonaphtol-phénylé.

	I	II
Poids de substance.	0,1827	0,1537
— de CO ²	0,5138	0,4328
— de H ² O.	0,0808	0,0671

ce qui donne :

	TROUVÉ		CALCULÉ pour C ¹⁶ H ¹¹ O ² Az
Carbone %/.	76,71	76,80	77,11
Hydrogène %/.	4,92	4,85	4,42

Dosages de l'azote.

	I	II
Poids de substance . .	0,1762	0,1553
Volume d'azote lu. . .	à 19° = 8,3 cm ³	à 20° = 7,6 cm ³
Hauteur barométrique.	à 19° = 758 mm.	à 23° = 766,5 mm.

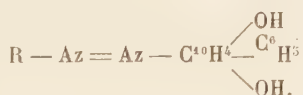
ce qui donne :

	TROUVÉ		CALCULÉ
Azote %/.	5,47	5,6	5,62

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons donné la préparation de la matière première de la phényl-naphtorésorcine, nous avons de plus décrit la préparation de la nitroso-naphtorésorcine phénylée que nous avons identifiée avec la phényl-oxynaphtoquinone-oxime de Volhard.

Dans la deuxième partie nous avons décrit la préparation de benzène-azo-phényl-naphtorésorcine, nous avons identifié celle-ci avec la phényl-oxynaphtoquinone-phénylhydrazone de Volhard, nous avons également décrit les préparations de plusieurs composés oxyazoïques provenant de la copulation de divers diazoïques avec la phényl-naphtorésorcine; composés qu'on peut représenter par la formule générale :



Dans la troisième partie nous avons décrit l'essai de réduction d'un azoïque et nous avons démontré que le produit de réduction est l'oxymidonaphtol-phénylé.

En résumé, nous avons obtenu les corps suivants :

Nitroso-phényl-naphtorésorcine.

Benzène-azo-phényl-naphtorésorcine.

Phényl-naphtorésorcine-azobenzène-sulfonate de Na.

Acide phényl-naphtorésorcine-azobenzène-sulfonique.
Para-nitrobenzène-azo-phényl-naphtorésorcine.
Phényl-naphtorésorcine-azo-para-phénol.
Acide phényl-naphtorésorcine-azo-méta-benzoïque.
Para-toluène-azo-phényl-naphtorésorcine.
Méta-xylène-azo-phényl-naphtorésorcine.
 α -Naphtalène-azo-phényl-naphtorésorcine.
Phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonate de Na.
Acide phényl-naphtorésorcine-azonaphtalène-sulfonique.
Diphényl bis : (azo-phényl-naphtorésorcine).
Ortho-ditolyl bis : (azo-phényl-naphtorésorcine).
Benzène-azo-benzène-azo-phényl-naphtorésorcine.
Oxymidonaphtol-phénylé.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 juin 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 juin 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Relations entre la composition des corps et leur coloration.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 juin 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 juin 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

